

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. September 2005 (01.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/080465 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/50**,
C09D 175/04, 163/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001841

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Februar 2005 (22.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 008 772.5
23. Februar 2004 (23.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATE-
RIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH** [DE/DE]; Im
Stadtwald, Gebäude 43, 66123 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ARPAC, Ertugrul**
[TR/TR]; Akdeniz Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
PK 510, 07200 Antalya (TR). **SCHMIDT, Helmut**
[DE/DE]; Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güding-
en (DE). **AKARSU, Murat** [TR/DE]; Dudweilerstr. 93,
App. D 318, 66111 Saarbrücken (DE).

(74) Anwalt: **BARZ, Peter**; Kaiserplatz 2, 80803 München
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ABRASION-RESISTANT AND ALKALI-RESISTANT COATINGS OR MOULDED BODIES HAVING A LOW-EN-
ERGY SURFACE

(54) Bezeichnung: ABRIEBBESTÄNDIGE UND ALKALIBESTÄNDIGE BESCHICHTUNGEN ODER FORMKÖRPER MIT
NIEDRIGENERGIEOBERFLÄCHE

(57) Abstract: The invention relates to a composition for producing abrasion-resistant and alkali-resistant layers or moulded bodies
having a low-energy surface, said composition comprising: a) a hardenable binding agent system containing at least one organic
polymer or oligomer comprising at least one functional group, or a precursor thereof, b) at least one fluorine-containing polymer or
oligomer containing at least one functional group that can react with a functional group of the binding agent system, and c) inorganic
particles and the products thus obtained. The coatings and moulded bodies obtained are especially suitable for surfaces to be kept
clean.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden eine Zusammensetzung für die Herstellung von abriebfesten und alkalibeständigen
Schichten oder Formkörpern mit Niedrigenergieoberfläche umfassend a) ein härtbares Bindemittelsystem umfassend mindestens ein
organisches Polymer oder Oligomer mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen oder eine Vorstufe davon, b) mindestens ein
fluorhaltiges Polymer oder Oligomer mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die mit einer funktionellen Gruppe des Bindemit-
telsystems reaktionsfähig ist, und c) anorganische Teilchen und die damit erhaltenen Produkte. Die erhaltenen Beschichtungen und
Formkörper eignen sich insbesondere für Flächen, die sauber gehalten werden sollen.

WO 2005/080465 A1

Abriebbeständige und alkalibeständige Beschichtungen oder Formkörper mit Niedrigenergieoberfläche

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung für die Herstellung von abriebfesten Schichten oder Formkörpern mit Niedrigenergieoberfläche, die damit herstellbaren beschichteten Substrate und Formkörper sowie Verfahren zur Herstellung derselben und deren Verwendung.

Die Herstellung von Multifunktionsschichten mit besonderen Eigenschaften, z. B. einer Kombination von Transparenz, hoher Abriebsfestigkeit und speziellen oberflächenchemischen Eigenschaften, ist auch heute noch ein weitgehend ungelöstes Problem. So gibt es z. B. keine Niedrigenergieschichten, die über sehr hohe Abriebfestigkeit verfügen, außer den bekannten, auf Graphit oder BN basierenden Systemen, die rein anorganisch sind und nur über Hochtemperaturprozesse zugänglich sind. Die Abriebfestigkeit lässt sich z.B. mit einer Abriebmaschine nach Taber ermitteln.

Es ist bekannt, dass Polymere wie PTFE, die eine Niedrigenergieoberfläche aufweisen, weich sind und eine niedrige Abriebbeständigkeit aufweisen. Auch das Füllen von PTFE mit abrasiven Partikeln verbessert zwar die Situation, bringt aber keine ausreichende Lösung, da auch solche Schichten im täglichen Gebrauch sehr schnell verschleifen. Außerdem sind solche Systeme nur sehr schwierig als Schichten applizierbar und müssen ebenfalls bei relativ hohen Temperaturen eingebrannt werden.

Im EP-Patent 587667 (WO 92/21729) werden Beschichtungen mit Niedrigenergieoberfläche beschrieben, die verglichen mit PTFE schon eine deutlich verbesserte Abriebfestigkeit aufweisen. Diese Beschichtungen weisen ein silicatisches Netzwerk auf, wofür auch fluorhaltige Silane eingesetzt werden. Die niedrige Oberflächenenergie ist aber schon nach einer relativ geringen Anzahl von Zyklen mit einer Taber-Abriebmaschine praktisch nicht mehr feststellbar, da es sich bei der Beschichtung um eine Gradientenschicht handelt, bei der die perfluorierten Kohlenwasserstoff-

gruppen, die die Niedrigenergieoberfläche verursachen, nur im obersten Bereich der Beschichtung bezüglich der Oberfläche zu finden sind.

Weiterhin sind die in diesem Patent beschriebenen Beschichtungen aufgrund des Silicat-Netzwerks besonders anfällig für höhere pH-Werte, da bekanntermaßen Werkstoffe mit Si-O-Si-Vernetzungen, wie z. B. Glas, SiO_2 oder auch Kieselsäureheteropolykondensate, von Laugen sehr leicht hydrolytisch abgebaut werden. Somit sind solche Schichten z.B. für die in der Technik sehr häufig eingesetzten alkalischen Reinigungsprozesse, insbesondere zum Entfetten, in der Regel nicht geeignet. Auch wenn solche Schichten einem wiederholten Spülmaschinenbetrieb unterworfen werden, führt dies rasch zu einem Verlust der Niedrigenergieeigenschaften, weil dabei insbesondere die perfluorierten seitenkettentragenden Silane durch Hydrolyse abgelöst werden.

Die erfindungsgemäße Aufgabe bestand nun darin, abrasionsfeste Niedrigenergieschichten mit einer erhöhten Alkalibeständigkeit zu finden und damit die oben erläuterten Nachteile zu überwinden.

Die Aufgabe konnte mit einer Zusammensetzung gelöst werden, die umfasst

- a) ein härtbares Bindemittelsystem umfassend mindestens ein organisches Polymer oder Oligomer mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen oder eine Vorstufe davon,
- b) mindestens ein fluorhaltiges Polymer oder Oligomer mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die mit einer funktionellen Gruppe des Bindemittelsystems reaktionsfähig ist, und
- c) anorganische Teilchen.

Mit der Zusammensetzung können überraschenderweise abriebfeste Schichten mit Niedrigenergieoberfläche hergestellt werden, die zudem eine verbesserte Alkalibeständigkeit aufweisen. Die Zusammensetzung eignet sich auch zur Herstellung von Formkörpern mit den gleichen günstigen Eigenschaften.

Erstaunlicherweise werden mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Beschichtungen erhalten, die außerordentlich abriebfest sind. Die gemessenen Abriebwerte mit einer Abriebmaschine nach Taber (Taber Abrader) mit 1.000 Zyklen liegen zum Teil innerhalb der Messgenauigkeit einer Präzisionswaage, d. h. sie können nicht festgestellt werden, oder betragen in günstigen Fällen maximal bis zu 3 mg.

Besonders überraschend ist jedoch, dass die Kontaktwinkel, die nach den Versuchen mit der Taber-Abriebmaschine gemessen werden, sich kaum von den vor dem Versuch ermittelten Werten unterscheiden. Wenn überhaupt, dann tendieren sie sogar zu höheren Werten, d. h. zu einem besseren Niedrigenergieverhalten. Dies bedeutet, dass die durch die fluorierten Anteile erzeugten Niedrigenergieoberflächen auch bei Abtragung der obersten Oberflächenschichten in ihrer Wirkung voll erhalten bleiben.

Die Oberflächenenergie ist eine Eigenschaft sowohl von festen als auch von flüssigen Materialien. Feste Materialien mit einer Oberfläche mit niedriger Oberflächenenergie, auch als Niedrigenergieoberfläche bezeichnet, können z.B. hydrophobe und oleophobe Eigenschaften zeigen. Diese können über den Kontaktwinkel gegen flüssige Medien nachgewiesen werden. Diese Zusammenhänge sind dem Fachmann bekannt. Niedrigenergieoberflächen werden häufig durch Anwesenheit von fluorhaltigen Kohlenwasserstoffgruppen erhalten.

Die Niedrigenergieoberflächen, die gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten werden, zeigen vorzugsweise einen auf glatter Fläche gemessenen Kontaktwinkel gegen Wasser von mindestens 80° (hydrophobe Eigenschaften) und einen auf glatter Fläche gemessenen Kontaktwinkel gegen Hexadecan von mindestens 45° und bevorzugt mindestens 50° (oleophobe Eigenschaften).

Die Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, dass man nicht von an Seitenketten perfluorierten Silanen als Ausgangskomponenten und Träger der Niedrigenergieoberfläche ausgegangen ist, sondern fluorhaltige Polymere oder Oligomere, bevorzugt funktionelle kurzkettige Fluoroligomere, mit funktionellen Gruppen, bevorzugt mit OH-

Gruppen, als Ausgangsverbindungen gewählt hat, und diese mit härtbaren Bindemittelsystemen in Gegenwart von Pulvern, bevorzugt abrasiven Pulvern, zu Polymeren umsetzt. Im Folgenden wird die Erfindung ausführlich erläutert.

Die Zusammensetzung umfasst a) ein härtbares Bindemittelsystem umfassend mindestens ein organisches Polymer oder Oligomer mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen oder eine Vorstufe davon. Dabei kann es sich um die üblichen, für Beschichtungszusammensetzungen oder für Formmassen verwendeten Bindemittelsysteme handeln. Die Bindemittelsysteme umfassen insbesondere die üblichen organischen Harze. Die Bindemittelsysteme können physikalisch oder bevorzugt chemisch härtende Systeme sein. Es kann sich um oxidativ härtende, kalthärtende oder um thermisch oder durch Bestrahlung härtende Systeme handeln. Es kann sich um Ein- oder Zweikomponentenlacke handeln. Bevorzugt handelt es sich um chemisch härtende oder vernetzbare Bindemittelsysteme. Solche härtbaren Bindemittelsysteme sind dem Fachmann geläufig.

Bei den einsetzbaren Bindemittelsystemen oder Lacken bzw. den dafür verwendeten Polymeren oder Oligomeren oder Vorstufen davon handelt es sich z.B. um die üblichen, aus dem Stand der Technik bekannten Bindemittelsysteme, wie sie z.B. in Ullmanns, Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 15, 4. Aufl., 1978, S. 589 ff., beschrieben sind. Insbesondere handelt es sich um organische Polymere, Oligomere oder Vorstufen davon. Unter den Vorstufen der Polymere oder Oligomere werden die Monomere oder daraus gebildete niedermolekulare Polymerisations-, Kondensations- oder Additionsprodukte verstanden, von denen die Polymere oder Oligomere abgeleitet sind.

Beispiele für Bindemittelsysteme oder Lacke bzw. die dafür verwendeten organische Polymere oder Oligomere sind Öllacke, die Öle, wie z.B. Leinöl, Holzöl oder Sojaöl enthalten, die gegebenenfalls mit Polybutadienölen modifiziert sind; Nitrocellulose-Lacke, die Nitrocellulosen enthalten; Lacke aus Celluloseester organischer Säuren, wie Ester der Cellulose mit Essigsäure oder Buttersäure oder die Anhydride davon, wobei z.B. Celluloseacetobutyrate auch in Polyurethanlacken Verwendung finden;

Chlorkautschuk-Lacke, die z.B. chloriertes Polyisopren, Polypropylen oder Polyethylen enthalten; Lacke aus Polyvinylverbindungen bzw. Polyvinylharzen, wie Polyolefine, z.B. Polyethylen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und Ethylen-Maleinsäure-(anhydrid)-Copolymere, PVC, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetale, z.B. Polyvinylbutyral, Polyvinylether, z.B. Methyl- oder Ethylether, Polyvinylester, z.B. Polyvinylacetat (PVA) und Polyethylenterephthalat, Polyvinylpyrrolidon, Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Styrol-Maleinsäureester-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere und Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere; Lacke auf Basis von Acrylharzen, wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylamid, Acrylester oder Methacrylester, z.B. Polymethyl(meth)acrylat; Alkydharze, die zweibasische Säuren oder Anhydride, wie Phthalsäure und Phtalsäureanhydrid, und Polyole oder Kondensationsprodukte davon enthalten, die öl- oder fettsäuremodifiziert sind; gesättigte Polyesterharz-Lacke, die gesättigte Polyester aus gesättigten Monomeren mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen (OH- und/oder COOH-Gruppen) enthalten; Polyurethan-Lacke, die häufig als Zweikomponentensysteme verwendet werden, die blockierte oder unblockierte Polyisocyanate und Polyhydroxylverbindungen enthalten; Epoxidharz-Lacke, wie Bisphenol-A-Harze, Bisphenol-F-Harze, aliphatische und heterocyclische Epoxidharze oder thermoplastische Epoxidlackharze; Siliconharz-Lacke; Harnstoff-, Melamin- und Phenolharz-Lacke; sowie Polyarylate, Polyamide, Polyether, Polyimide und Polycarbonate. Es können auch Kombinationen dieser Lacke bzw. dieser Polymere verwendet werden. Es können immer auch die Vorstufen, wie z.B. die Monomere der genannten Polymere oder Oligomere, eingesetzt werden.

Bevorzugte Bindemittelsysteme sind Polyurethanharz-Lacke und Polyepoxidharz-Lacke. Weiter sind Polyamide, Polyimide oder Polybenzimidazole oder deren Vorstufen ebenfalls geeignet, insbesondere da hiermit besonders hochtemperaturstabile Systeme erhalten werden können, wobei solche bevorzugt sind, die aromatische Gruppen enthalten.

Das Bindemittel umfasst ein organisches Polymer oder Oligomer oder eine Vorstufe davon mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen. Beispiele für zweckmäßige

funktionelle Gruppen sind C-C-Doppelbindungen, Hydroxy-, Amino-, Carboxyl-, Säureanhydridgruppen-, Epoxid- und/oder Isocyanatgruppen. Weitere Beispiele sind Säurechloridgruppen, Nitril-, Isonitril- und SH-Gruppen.

Selbstverständlich werden die funktionellen Gruppen so gewählt, dass die gewünschten Härtungsreaktionen stattfinden können. Es kann nur eine funktionelle Gruppe vorhanden sein, die mit sich selbst reaktiv ist, oder zwei oder mehr Gruppen, die miteinander reaktionsfähig sind. Die Gruppen können an den gleichen oder an unterschiedlichen Polymeren, Oligomeren oder Vorstufen davon vorliegen oder eine Gruppe kann über einen Härter oder Vernetzer eingeführt werden. Die Zusammenhänge sind dem Fachmann bekannt. Das Bindemittelsystem umfasst auch die gegebenenfalls eingesetzten Härter oder Vernetzer. Bevorzugt ist es eine dieser funktionellen Gruppen, die mit einer funktionellen Gruppe des fluorhaltigen Polymers oder Oligomers reaktionsfähig ist. Es kann aber auch eine davon unabhängige funktionelle Gruppe sein, die nur mit der funktionellen Gruppe des fluorhaltigen Polymers oder Oligomers reaktionsfähig ist.

Bevorzugt eingesetzte organische Polymere oder Oligomere oder Vorstufen davon, wie Monomere, sind Polyepoxide, Polyole, unblockierte oder insbesondere blockierte Polyisocyanate, Polyester, Polyamine, Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäureanhydride, die jeweils zwei oder mehr funktionelle Gruppen enthalten. Hier besitzt sich der Ausdruck "Poly" auf die funktionelle Gruppe und nicht auf den Polymerisationsgrad. Dementsprechend besitzen die Polyole zwei oder mehr Hydroxygruppen und es kann sich um ein Monomer, Oligomer oder Polymer (z.B. ein Polyurethan) handeln. Konkrete Komponenten werden im Folgenden an bevorzugten Bindemittelsystemen beispielhaft veranschaulicht.

Polyisocyanate werden z.B. für Polyurethanharze verwendet. Das Polyisocyanat kann zwei oder mehr Isocyanatgruppen aufweisen. Es kann z.B. aliphatisch, alicyclisch, aromatisch oder heterocyclisch, monocyclisch oder polycyclisch sein.

Es können übliche Polyisocyanate verwendet werden, z.B. monomere Polyisocyanate, Polyisocyanat-Addukte, sogenannte modifizierte Polyisocyanate oder Mischungen davon. Diese sind dem Fachmann bekannt und im Handel erhältlich und z.B. in G. Oertel, Polyurethane Handbook, Hanser-Verlag 1993 und in „Methoden der organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. 14/2, Thieme Verlag, 1963, beschrieben. Die Addukte können z.B. eine mittlere NCO-Funktionalität von 2 bis 6, bevorzugt 2,4 bis 4 aufweisen.

Bei den Polyisocyanat-Addukten handelt es sich z.B. um solche, die üblicherweise als Härter für zweikomponentige Urethanlacke Verwendung finden und in "Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendungen", Hrsg. D. Stoye, W. Freitag, Hanser Verlag München, Wien, 1996, beschreiben sind.

Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind die aus der Polyurethanchemie bekannten Diisocyanate, wie z.B. 1,3-Diisocyanatobenzol, 2,4 und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 1,6-Hexamethylenendiisocyanat (HMDI), 4,4'- und 2,4-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Naphthylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Paraphenyldiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexyldiisocyanat, Polymethylpolyphenylisocyanat, 1,6-Dodecamethylenendiisocyanat, 1,4-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan, Pentamethylenendiisocyanat, Trimethylenendiisocyanat, Triphenylmethandiisocyanat, sowie die aus diesen Diisocyanaten abgeleiteten höhermolekulare Polyisocyanate z.B. auf Isocyanurat-, Uretdion-, Allophanat- und Biuretbasis. Die Isocyanate sind z.B. unter den Handelsbezeichnungen Desmodur[®] und Baymidur[®] (von Bayer), CARADATE[®] (von Shell), TEDIMON[®] (von Enichem) und LUPRANAT[®] (von BASF) erhältlich. Beispiele für monomere Polyisocyanate mit mehr als zwei Isocyanatgruppen sind z.B. 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat und aromatische Polyisocyanate wie 4,4',4''-Triphenylmethantriisocyanat oder Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate.

Das Polyisocyanat kann in blockierter Form verwendet werden, um zu verhindern, dass eine unkontrolliert schnelle Reaktion einsetzt, und erst nach Entblockierung, z.B. durch Erwärmen, reaktiv werden. Die Blockierung von Isocyanaten ist ein dem

Fachmann bekanntes Verfahren zur reversiblen Herabsetzung der Reaktivität von Isocyanaten. Zur Blockierung der Isocyanate kommen alle gängigen Blockierungsmittel in Betracht, wie z.B. Acetonoxim, Cyclohexanonoxim, Methylethylketoxim, Acetophenonoxim, Benzophenonoxim, 3,5-Dimethylpyrazol, 1,2,4-Triazol, Malonsäureethylester, Acetessigsäureethylester, ϵ -Caprolactam, Phenol oder Ethanol.

Als Polyolkomponente können reine Di-, Tri- oder Polyalkohole, wie z.B. Ethylenglycol, Trimethylolpropan, oder partiell verseifte Fettsäureglyceride verwendet werden. Diese werden aber gewöhnlich nur als Ausgangsbasis für höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen verwendet. Hierbei kann es sich z.B. um mit Dicarbonsäuren entstehende, mehr oder weniger verzweigte Polyesterpolyole (Desmophen[®]-Typen) oder durch Anlagerung von Epoxiden entstehende Polyetherpolyole (Desmophen U[®]-Typen) handeln. Andere Beispiele sind hydroxyfunktionelle Acrylharze (Desmophen A[®]-Typen).

Aus den Polyisocyanaten und den Polyolen können Polyurethanharz-Lacke gebildet werden. Natürlich kann es vor allem bei unblockierten Polyisocyanaten erforderlich sein, die Komponenten erst kurz vor Gebrauch miteinander zu mischen. Polyisocyanate können auch mit Verbindungen mit anderen funktionellen Gruppen, die aktiven Wasserstoff enthalten, umgesetzt werden. Beispiele für diese Gruppen sind Thiolgruppen (-SH), primäre oder sekundäre Aminogruppen (-NHR', worin R' z.B. H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und entsprechende Aralkyl- und Alkarylgruppen sein kann) oder Carboxylgruppen (-COOH). Als Reaktionsprodukte bilden sich bei der Umsetzung mit Isocyanaten Urethane (bei Hydroxyl und Carboxyl), Thiourethane (bei Thiol) oder Harnstoffe (bei Amin).

Beispiele für Polyepoxide sind Bisphenol-A-Harze (z.B. Kondensationsprodukte aus Bisphenol A und Epichlorhydrin), Bisphenol-F-Harze (z.B. Kondensationsprodukte aus Bisphenol F und Epichlorhydrin), aliphatische Epoxidharze (z.B. niedrig viskose Glycidylether), cycloaliphatische Epoxidharze und heterocyclische Epoxidharze (z.B. Triglycidylisocyanurat) oder thermoplastische Epoxidharz-Lacke. Häufig werden Polyepoxidharze für die Fimbildung mit Härtern versetzt, um eine Vernetzung zu

erzielen. Als Härter kommen organische oder anorganische Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff in Betracht, die mit Epoxid- oder Hydroxylgruppen reagieren können. Beispiel für eingesetzte Härter sind Polyamine, Polyaminoamidharze, Polyisocyanate, hydroxylhaltige Kunstharze, wie Harnstoff-, Melamin- und Phenolharze, Fettsäuren und organische Säuren mit reaktionsfähigen Doppelbindungen, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure. Bei Einsatz der letztgenannten Härter kann die Vernetzung auch durch Elektronenstrahlung erfolgen.

Polyamide sind Kondensationsprodukte von Diaminen und Dicarbonsäuren oder deren Derivaten, wobei aliphatische und/oder aromatische Verbindungen eingesetzt werden können. Polyamide mit aromatischen Einheiten sind insbesondere bezüglich der Temperaturstabilität interessant. Auch Polyimide, z.B. Polykondensate aus aromatischen Diaminen, wie Benzidin, 4,4-Diaminodiphenylether oder 4,4'-Bis(3-aminophenoxy)diphenylsulfon, und aromatischen Tetracarbonsäuren oder deren Derivaten, wie 4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid oder Pyromellitsäuredianhydrid, und Polybenzimidazole, die Kondensationsprodukte aus aromatischen Tetraminen und Dicarbonsäuren oder deren Derivaten darstellen, zeichnen sich durch hohe Wärmebeständigkeit aus. In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können für die genannten Kunststoffe die entsprechenden Monomere oder niedermolekulare Kondensationsprodukte eingesetzt werden.

Die vorstehend genannten Bindemittelsysteme eignen sich insbesondere für Beschichtungszusammensetzungen. Sie sind aber auch als Bindemittelsysteme für Formmassen zur Herstellung von Formkörpern geeignet, wobei Formkörper auch Folien beinhaltet. Epoxidharze oder Polyurethan-Harze sind z.B. auch zur Herstellung von Formkörpern gut geeignet. Weitere Bindemittelsysteme, die bevorzugt für Formkörper verwendet werden, sind Phenol-Formaldehyd-Harze, Aminoplaste, wie Harnstoff-Formaldehyd-Harze und Melamin-Formaldehyd-Harze, ungesättigte Polyester-Harze, vernetzbare Methacrylatharze, die Gemische aus vorpolymerisierten und monomeren Methacrylsäureestern umfassen, Gemische aus vorpolymerisierten und monomeren Produkten auf Basis von Butadien und Styrol, Silicone, Polysulfide und Acrylatharze.

Die Zusammensetzung umfasst mindestens ein fluorhaltiges Polymer oder Oligomer mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die mit einer funktionellen Gruppe des Bindemittelsystems (einschließlich Härter bzw. Vernetzer) reaktionsfähig ist. Es handelt sich bevorzugt um Oligomere, insbesondere funktionelle kurzkettige Fluoroligomere, wobei die funktionelle Gruppe bevorzugt eine Carboxylgruppe und besonders bevorzugt eine Hydroxylgruppe ist.

Es eignen sich alle Polymere oder Oligomere, die fluorhaltig sind und mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die mit einer funktionellen Gruppe des Bindemittelsystems reaktionsfähig ist.

Prinzipiell können alle diese Polymere oder Oligomere auf den vorstehend genannten Polymeren basieren, wenn sie eine Fluorsubstitution aufweisen. Zweckmäßig sind hier fluorierte Polyether, insbesondere Perfluorpolyether. Andere Beispiele sind fluorierte Epoxide und fluorierte Polyurethane. Ein Beispiel für ein Monomer, dass sich zur Einführung von Fluoratomen in Epoxid- oder Polyurethanharz-Systemen eignet, ist der Diglycidylether von 1,3,5-Fluoralkylbenzol.

Ferner können Copolymere verwendet werden, wobei eine Monomersorte fluorhaltig ist, z.B. übliche Fluormonomere, wie Tetrafluorethylen, Perfluorpropylen, Trifluorchlorethylen, Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen, und eine Monomersorte damit copolymerisierbar ist und eine funktionelle Gruppe umfasst, wie z.B. Vinylverbindungen, die über eine funktionelle Gruppe verfügen, wie Vinylether, Vinylester, Vinylalkohole, Vinylacetate, Vinylamine, die eine funktionelle Gruppe aufweisen oder damit substituiert sind. Ein Beispiel ist ein Fluorethylen-Alkylvinylether-Copolymer, wobei die Alkylgruppe (z.B. lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder n-, sek.- oder tert.-Butyl) mit einer geeigneten funktionellen Gruppe, wie z.B. OH, COOH oder Oxyalkylol $[-O-(CH_2)_n]_x-OH$, worin n gleich oder verschieden und 1 bis 8 ist und x 1 bis 3 ist) substituiert ist. Das Fluorethylen kann z.B. Tetrafluorethylen oder Trifluorchlorethylen sein. Im Copolymer können ein Alkylvinylether oder verschiedene Alkylvinylether, z.B. solche mit funktioneller Gruppe und

solche ohne funktionelle Gruppe, enthalten sein. Es können auch Copolymere von Tetrafluorethylen und Perfluoralkylvinylethern Anwendung finden.

Über die Copolymerisation sind auch Sulfonsäure- oder Phosphosphonsäuregruppen einführbar, z.B. durch Copolymerisation von Tetrafluorethylen mit Trifluorvinylsulfochlorid oder Perfluorvinylethersulfofluoriden. Polytetrafluorethylen ist auch durch Propfpolymerisation mit oben genannten Vinylverbindungen oder Acrylsäuren funktionalisierbar.

Solche fluorhaltigen Polymere oder Oligomere mit funktionellen Gruppen sind im Handel erhältlich, z.B. Lumiflon® von Asahi Glass Co. Ltd. oder Fluorolink® von Solvay Solexis. Bevorzugte fluorhaltige Polymere oder Oligomere mit mindestens einer funktionellen Gruppe sind fluorierte Polyether, bevorzugt Perfluorpolyether, und Fluorethylen-Alkylvinylether-Copolymere, wobei das Fluorethylen bevorzugt Tetrafluorethylen und/oder Trifluormonochlorethylen ist.

Die funktionelle Gruppe des fluorhaltigen Polymers oder Oligomers ist mit einer funktionellen Gruppe des Bindemittelsystems reaktionsfähig. Es kann sich dabei bevorzugt um die funktionelle Gruppe im Bindemittelsystem handeln, die auch die Härtungs- oder Vernetzungsreaktionen eingehen. Es kann aber auch eine davon unabhängige Gruppe sein. Das fluorhaltige Polymer oder Oligomer kann eine oder mehr funktionelle Gruppen aufweisen. Durch die chemische Bindungsreaktion wird das fluorhaltige Polymer oder Oligomer in das Bindemittelsystem eingebaut. Es kann gegebenenfalls auch die Funktion eines Härters oder Vernetzers übernehmen und die sonst üblichen gegebenenfalls teilweise oder vollständig ersetzen.

Als funktionelle Gruppen eignen sich prinzipiell die gleichen, die auch für das Polymer genannt wurden, d.h. C-C-Doppelbindungen, Hydroxy-, Amino-, Carboxyl-, Säureanhydridgruppen-, Epoxid-, Isocyanatgruppen, Säurechloridgruppen, Nitril-, Isonitril- und SH-Gruppen. Ferner sind auch -SO₃H-Gruppen und -PO₃H-Gruppen geeignet. Bevorzugt sind Amino-, Hydroxy- und Carboxygruppen, wobei Carboxy- und insbesondere Hydroxygruppen bevorzugt sind.

Die funktionellen Gruppen sind natürlich aufeinander abzustimmen. Wenn z.B. statt der fluorhaltigen Polymere oder Oligomere mit OH-Gruppen solche mit COOH-Gruppen eingesetzt werden, ist es z.B. zweckmäßig als Epoxidvernetzer Säureanhydride zu verwenden.

Wie gesagt, kann ein fluorhaltiges Polymer oder Oligomer verwendet werden, wobei in der Regel ein Oligomer bevorzugt ist. Das Molekulargewicht der Polymere bzw. Oligomere kann in weiten Bereichen variieren. Sofern Oligomere eingesetzt werden, kann z.B. häufig ein zweckmäßiges Molekulargewicht (Gewichtsmittel) im Bereich von mindestens 100, zweckmäßiger mindestens 500 oder bevorzugt mindestens 600, und bis zu 5.000, zweckmäßiger bis zu 3.000 und bevorzugt bis zu 1500 oder bis zu 1.000 sein.

Ferner umfasst die Zusammensetzung anorganische Teilchen. Für die Teilchen eignen sich praktisch alle keramischen und Glassysteme, aber auch gegebenenfalls Metalle, Halbleiter und übliche Füller. Es handelt sich bevorzugt um keramische Teilchen. Häufig werden Oxide, Nitride, Carbide, Carbonitride, Silicide oder Boride verwendet. Es können auch Mischungen verschiedener Teilchen verwendet werden. Bevorzugt werden abrasive Teilchen oder Hartstoffe verwendet. Die Teilchen können an der Oberfläche modifiziert oder unmodifiziert sein.

Bei den Teilchen handelt es sich z.B. um Teilchen aus Metall, einschließlich Metalllegierungen, Halbmetall- (z.B. B, Si und Ge) oder Metallverbindungen, insbesondere Metallchalkogeniden, besonders bevorzugt die Oxide und Sulfide, Nitride, Carbide, Silicide und Boride. Es kann eine Art von Teilchen oder eine Mischung eingesetzt werden.

Beispiele sind (gegebenenfalls hydratisierte) Oxide wie ZnO, CdO, SiO₂, GeO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃ (z.B. Amperit, Böhmit, AlO(OH), auch als Aluminiumhydroxid), B₂O₃, In₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃ (z.B. Hämatit), Fe₃O₄, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ oder WO₃; weitere Chalkogenide, wie z.B. Sulfide (z.B. CdS, ZnS, PbS

und Ag_2S), Selenide (z.B. GaSe , CdSe und ZnSe) und Telluride (z.B. ZnTe oder CdTe); Halogenide, wie AgCl , AgBr , AgI , CuCl , CuBr , CdI_2 und PbI_2 ; Carbide wie CdC_2 oder SiC ; Arsenide, wie AlAs , GaAs und GeAs ; Antimonide wie InSb ; Nitride, wie BN , AlN , Si_3N_4 und Ti_3N_4 ; Phosphide wie GaP , InP , Zn_3P_2 und Cd_3P_2 ; Phosphate, Silicate, einschließlich komplexerer Silicate, wie z.B. Schichtsilicate, Talk, Zirconate, Aluminate, Stannate und die entsprechenden Mischoxide (z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Antimon-Zinn-Oxid (ATO), fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO), Leuchtpigmente mit Y- oder Eu-haltigen Verbindungen, Spinelle, Ferrite oder Mischoxide mit Perowskitstruktur wie BaTiO_3 und PbTiO_3). Weiter kommen übliche Pigmente und Füllstoffe, wie z.B. Graphit, Sulfate, wie Schwerspat und Gips, Carbonate, wie Calcite, Dolomite und Kreiden, Sulfide, wie Zinksulfid oder Lithopone, Glas sowie Oxide und Silicate, wie Kieselsäuren, Cristobalit, Talk, Kaolin und Glimmer, in Frage, sofern sie im gewählten Medium unlöslich sind.

Bevorzugt werden für die Teilchen abrasive Pulver verwendet. Beispiele für abrasive oder harte Pulver, die auch als Schleifmittel bezeichnet werden, sind Pulver von Diamant, Granat, Bimsstein, Tripel, Siliciumcarbid, Schmirgel, Aluminiumoxide, wie z.B. Amperit und Korund, Siliciumoxide, wie Kieselgur, Quarz oder Schleifsande, Gips, Borcarbid und andere Oxide, Boride, Silicide, Carbide, Carbonitride und Nitride.

Bevorzugt werden die Teilchen ausgewählt aus der Gruppe SiC , B_4C , modifiziertes und unmodifiziertes SiO_2 , insbesondere Quarz, Al_2O_3 , ZrO_2 und TiO_2 .

Die Teilchengröße der Teilchen ist nicht besonders beschränkt. Zweckmäßigerweise liegt der mittlere Teilchendurchmesser z.B. im Bereich von mindestens 0,1, bevorzugter mindestens 0,5 und besonders bevorzugt mindestens 1 μm , bis nicht mehr als 100, bevorzugter nicht mehr als 50 und besonders bevorzugt nicht mehr als 20 oder 10 μm . Es können auch Mischungen von Teilchen verschiedener Teilchengröße verwendet werden. Beispielsweise kann SiC UF-10 mit gröberen UF-05 und feineren UF-15 in Kombination verwendet werden. Zusätzlich können auch noch feinere Kornfraktionen bis hinunter in den nm-Bereich zugesetzt werden, wie sie z.B. bei Nanokompositen üblich sind, die z.B. in DE 4212633 beschrieben werden; es kann

sich dabei um nanoskalige Feststoffteilchen handeln, die später beschrieben werden. Es können auch sehr feine Teilchen von solchen nanoskaligen Feststoffteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser unter $0,1\text{ }\mu\text{m}$ allein verwendet werden.

Der mittlere Teilchendurchmesser bezieht sich hier wie auch in den späteren Angaben auf das ermittelte Volumenmittel, wobei im Korngrößenbereich von $1\text{ bis }2.000\text{ }\mu\text{m}$ Laserbeugungsverfahren (Auswertung nach Mie) und im Bereich von $3,5\text{ nm bis }3\text{ }\mu\text{m}$ ein UPA (Ultrafine Particle Analyzer, Leeds Northrup (laseroptisch)) zur Bestimmung der Verteilungen verwendet werden. Im Schnittbereich von $1\text{ bis }3\text{ }\mu\text{m}$ wird hier auf die Messung mit UPA Bezug genommen.

Die eingesetzten Teilchen können auch an der Oberfläche modifiziert sein. Zum Beispiel können SiO_2 -Teilchen, insbesondere Quarzteilchen, an der Oberfläche mit Epoxid- oder Aminogruppen oder anderen funktionellen Gruppen modifiziert sein.

Bei der Modifizierung von Teilchenoberflächen handelt es sich um ein bekanntes Verfahren, wie es von der Anmelderin z.B. in WO 93/21127 oder WO 96/31572 für nanoskalige Feststoffteilchen beschrieben wurde. Die Herstellung der oberflächenmodifizierten Teilchen kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt werden, nämlich zum einen durch Modifizierung von bereits hergestellten Teilchen und zum anderen durch Herstellung der Teilchen unter Verwendung von einer oder mehreren Verbindungen, die über entsprechende funktionelle Gruppierungen verfügen.

Über das Modifizierungsmittel können funktionelle Gruppen auf der Oberfläche der Teilchen angebracht werden. Beispiele sind die vorstehend für die Bindemittelsysteme und die fluorhaltigen Polymer oder Oligomere genannten funktionellen Gruppen, wie (Meth)acryl-, Epoxid-, Thiol-, Carboxy-, Carbonsäureanhydrid- oder Aminogruppen.

Als Modifizierungsmittel eignen sich neben anorganischen oder organischen Säuren auch niedermolekulare organische Verbindungen oder niedermolekulare hydrolysierbare Silane mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe, die mit an der

Oberfläche der Teilchen vorhandenen Gruppen reagieren und/oder (zumindest) wechselwirken können. Beispielsweise befinden sich auf Teilchen als Oberflächengruppen reaktionsfähige Gruppen als Restvalenzen, wie Hydroxygruppen und Oxygruppen, z.B. bei Metalloxiden, oder Thiolgruppen und Thiogruppen, z.B. bei Metallsulfiden, oder Amino-, Amid- und Imidgruppen, z.B. bei Nitriden.

Eine Modifizierung der Teilchen kann z.B. durch Mischen der nanoskaligen Teilchen mit nachstehend erläuterten Modifizierungsmitteln gegebenenfalls in einem Lösungsmittel und unter Anwesenheit eines Katalysators erfolgen. Natürlich hängen zweckmäßige Bedingungen, wie Temperatur, Mengenverhältnisse, Dauer der Umsetzung usw., von den jeweiligen speziellen Reaktionspartnern und dem gewünschten Belegungsgrad ab.

Die Modifizierungsmittel können z.B. sowohl kovalente als auch ionische (salzartige) oder koordinative Bindungen zur Oberfläche der Teilchen ausbilden, während unter den reinen Wechselwirkungen beispielhaft Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und van der Waals-Wechselwirkungen zu nennen sind. Bevorzugt ist die Ausbildung von kovalenten, ionischen und/oder koordinativen Bindungen. Unter einer koordinativen Bindung wird eine Komplexbildung verstanden. Zwischen dem Oberflächenmodifizierungsmittel und dem Partikel kann z.B. eine Säure/Base-Reaktion nach Brönsted oder Lewis, eine Komplexbildung oder eine Veresterung stattfinden.

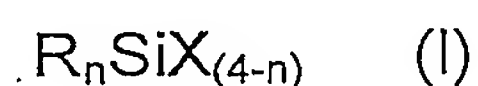
Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen der Oberflächenmodifizierungsmittel zur Anbindung an die Teilchen sind Carbonsäuregruppen, Anhydridgruppen, Säureamidgruppen, (primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre) Aminogruppen, SiOH-Gruppen, hydrolysierbare Reste von Silanen und C-H-acide Gruppierungen, z.B. β -Dicarbonylverbindungen. Es können auch mehrere dieser Gruppen gleichzeitig in einem Molekül vorhanden sein (Betaine, Aminosäuren, EDTA, usw.).

Beispiele für Verbindungen, die zur Oberflächenmodifizierung verwendet werden, sind gegebenenfalls substituierte (z.B. mit Hydroxy), gesättigte oder ungesättigte Mono- und

Polycarbonsäuren mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, die auch Etherbindungen enthalten können, sowie deren Anhydride, Ester (vorzugsweise C₁-C₄-Alkylester) und Amide, z.B. Methylmethacrylat.

Beispiele für weitere geeignete Oberflächenmodifikatoren sind quaternäre Ammoniumsalze der Formel $NR^1R^2R^3R^4X^-$, worin R¹ bis R⁴ gegebenenfalls voneinander verschiedene aliphatische, aromatische oder cycloaliphatische Gruppen mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen, wie z.B. Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, Butyl oder Hexyl), und X⁻ für ein anorganisches oder organisches Anion steht, z.B. Acetat, OH⁻, Cl⁻, Br⁻ oder I⁻; Mono- und Polyamine, insbesondere solche der allgemeinen Formel R_{3-n}NH_n, worin n = 0, 1 oder 2 und die Reste R unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen (z.B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, Butyl oder Hexyl) und Ethylenpolyamine (z.B. Ethylendiamin, Diethylentriamin etc.); Aminosäuren; Imine; β-Dicarbonylverbindungen mit 4 bis 12, insbesondere 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Acetylaceton, 2,4-Hexandion, 3,5-Heptandion, Acetessigsäure und Acetessigsäure-C₁-C₄-alkylester, wie Acetessigsäureethylester; und Silane.

Zur Modifizierung können hydrolysierbare Silane eingesetzt werden, wobei das Silan eine nicht hydrolysierbare Gruppe aufweist. Diese Oberflächenmodifizierung mit hydrolysierbaren Silanen ist insbesondere für SiO₂ zweckmäßig. Beispiele sind Silane der allgemeinen Formel:



worin die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxygruppen bedeuten, die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen und n 1, 2 oder 3 ist, oder ein davon abgeleitetes Oligomer.

In der allgemeinen Formel (I) sind die hydrolysierbaren Gruppen X, die gleich oder voneinander verschieden sein können, beispielsweise Wasserstoff oder Halogen (F, Cl, Br oder I), Alkoxy (vorzugsweise C₁₋₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (vorzugsweise C₆₋₁₀-Aryloxy, wie z.B. Phenoxy), Acyloxy (vorzugsweise C₁₋₆-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy oder Propionyloxy), Alkylcarbonyl (vorzugsweise C₂₋₇-Alkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl), Amino, Monoalkylamino oder Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Halogen, Alkoxygruppen und Acyloxygruppen. Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind C₁₋₄-Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Bei den nicht hydrolysierbaren Resten R, die gleich oder voneinander verschieden sein können, kann es sich um nicht hydrolysierbare Reste R mit einer funktionellen Gruppe, über die z.B. eine Vernetzung möglich sein kann, oder um nicht hydrolysierbare Reste R ohne eine funktionelle Gruppe handeln. Der nicht hydrolysierbare Rest R ist beispielsweise Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl sowie entsprechende Alkylaryle und Arylalkyle. Die Reste R und X können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, wie z.B. Halogen oder Alkoxy, aufweisen.

Spezielle Beispiele für funktionelle Gruppen für den Rest R sind z.B. eine Epoxid-, Hydroxy-, Ether-, Amino-, Monoalkylamino-, Dialkylamino-, Carboxy-, Acryl-, Methacryl-, Isocyanato-, Alkylcarbonyl-, Säureanhydrid- und Phosphorsäuregruppe. Diese funktionellen Gruppen sind über Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliciumatom gebunden. Natürlich kann der Rest R auch mehr als eine funktionelle Gruppe aufweisen.

Für die in situ Herstellung von nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen mit polymerisierbaren/polykondensierbaren Oberflächengruppen sei auf WO 98/51747 (DE 19746885) verwiesen.

Die Teilchen können in einer bevorzugten Ausführungsform über oben beschriebene reaktive Gruppen auf der Oberfläche oder insbesondere über funktionelle Gruppen, die durch oben beschriebene Modifizierung auf der Oberfläche aufgebracht sind, ebenfalls mit dem Bindemittelsystem und/oder den fluorhaltigen Polymeren oder Oligomeren wechselwirken, insbesondere über eine Bindung zu den darin enthaltenen funktionellen Gruppen, so dass ein verbesserter Einbau der Teilchen in die sich bildende Matrix ermöglicht wird.

Die unmodifizierten und modifizierten Teilchen sind dem Fachmann bekannt und sind größtenteils im Handel erhältlich.

Die Menge an Teilchen in der Zusammensetzung kann variieren. Eine geeignete Menge an Teilchen liegt z.B. häufig bei mindestens 5 Gew.-%, z.B. im Bereich von 10 bis 60 Gew.-% oder von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittelsystem (einschließlich gegebenenfalls eingesetzter Härter und Vernetzer, ohne Lösungsmittel) (Komponente a), das fluorhaltige Polymer oder Oligomer (Komponente b) und die Teilchen (Komponente c). Auch die Menge an fluorhaltigem Polymer oder Oligomer in der Zusammensetzung kann variieren. Eine zweckmäßige Menge kann z.B. häufig im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten a), b) und c), liegen. Auch die Menge an Bindemittelsystem (Komponente a) ist variabel, z.B. können mindestens 2 oder mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten a), b) und c), vorhanden sein.

Sofern die Härtung bzw. Vernetzung über zwei oder mehr unterschiedliche funktionelle Gruppen erfolgt, die miteinander reagieren können, die z.B. jeweils im Bindemittel und im Vernetzer vorhanden sind, sollte das Molverhältnis der ersten Gruppe funktioneller Gruppen zu der zweiten Gruppe funktioneller Gruppen, die mit der ersten reaktiv sind, z.B. annähernd 1:1 betragen, obwohl auch davon abweichende Molverhältnisse möglich sind.

Wenn die Pulver in Konzentrationen zwischen 10 und 60 Gew.-% beigemischt werden, wurde überraschenderweise festgestellt, dass trotz dieses hohen Anteils an Teilchen Kontaktwinkel gegen Wasser um 90 bis 100° und gegen Hexadecan um 60

bis 70° erreicht werden können, was für eine sehr oleophobe Oberfläche (Niedrigenergieoberfläche) spricht.

In der Zusammensetzung können weitere Additive enthalten sein, die in der Technik üblicherweise je nach Zweck und gewünschten Eigenschaften zu Beschichtungszusammensetzungen oder Zusammensetzungen für Formkörper zugegeben werden. Konkrete Beispiele sind Thixotropiermittel, Lösungsmittel bzw. Dispergiermittel, organische und anorganische Farbpigmente, nanoskaligen anorganische Feststoffteilchen, Metallkolloide, z.B. als Träger optischer Funktionen, Farbstoffe, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Gleitmittel, Verlaufmittel, Netzmittel, Haftvermittler und Katalysatoren. Für Formkörper können Harzträger wie z.B. Textilfasern zum Einsatz kommen.

Der Zusatz handelsüblicher Pigmente aller Art in den Zusammensetzungen kann z.B. dazu dienen, spezielle Farbeffekte oder Leitfähigkeitseffekte (Ruß) zu erzielen. Die Zusammensetzung kann Katalysatoren enthalten. Beispiele für Katalysatoren für Polyurethanharze sind Zinnverbindungen oder Amine. Einsetzbare nanoskalige Feststoffteilchen weisen einen mittleren Teilchendurchmesser von z.B. unter 50 nm und in der Regel mindestens 1 oder 2 nm auf. Sie können aus denselben Materialien wie die vorstehend beschriebenen Teilchen bestehen, wobei in der Regel die Oxide bevorzugt sind. Sie können auch oberflächenmodifiziert oder dotiert sein. Ein Beispiel für ein geeignetes Gleitmittel ist Graphit.

Als Lösungsmittel (Dispergiermittel) können z.B. für Beschichtungen übliche Lösungsmittel verwendet werden. Ein geeignetes Lösungsmittel ist Wasser. Als organische Lösungsmittel eignen sich sowohl polare als auch unpolare und aprotische Lösungsmittel. Beispiele hierfür sind Alkohole, vorzugsweise niedere aliphatische Alkohole (C₁-C₈-Alkohole), wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, i-Propanol und 1-Butanol, Ketone, vorzugsweise aliphatische Ketone, wie Aceton, Methylketon und Methylisobutylketon, Ester, wie 2-Methoxypropylacetat, Butylacetat und Ethylacetat, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether, cyclische Ether, wie Dioxan oder THF, oder Monoether von Diolen, wie Ethylenglycol oder Propylenglycol,

mit C₁-C₈-Alkoholen, aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Petrolether, Toluol und Xylol, Amide, wie Dimethylformamid, und deren Gemische. Bei Einsatz blockierter Isocyanate sollten protische Lösungsmittel einen Siedepunkt unterhalb der Deblockierungstemperatur des blockierten Isocyanats besitzen, um Nebenreaktionen zu minimieren. Beispiele sind aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Geeignet sind auch hochsiedende Lösungsmittel wie Methyl-2-pyrrolidon (NMP).

Die Zusammensetzungen werden bevorzugt als Beschichtungen eingesetzt. Sofern die Zusammensetzung als Beschichtungszusammensetzung verwendet wird, können alle üblichen Materialien beschichtet werden. Beispiele für ein geeignetes Substrat sind Substrate aus Metall, Halbleiter, Glas, Keramik, einschließlich poröser Keramiken, Glaskeramik, Kunststoff, Holz, Papier, Baustoffe oder anorganisch-organische Kompositmaterialien. Die Substrate können vorbehandelt sein, z.B. durch eine Coronabehandlung oder mit einer Vorbeschichtung, wie einer Lackierung (Lackoberflächen), einer Emaillierung, einem Anstrich oder einer metallisierten Oberfläche, oder durch Imprägnierung.

Als Beispiele für Metallsubstrate seien z.B. Kupfer, Aluminium, Messing, Eisen, Stahl und Zink genannt. Beispiele für Halbleiter sind Silicium, z.B. in Form von Wafern, und Indium-Zinn-Oxid-Schichten (ITO-Schichten) auf Glas. Als Glas können alle herkömmlichen Glasarten verwendet werden, z.B. Kieselglas, Borosilicatglas oder Kalknatronsilicatglas. Beispiele für Kunststoffsubstrate sind Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polyacrylate, Polyethylenterephthalat. Insbesondere für optische oder optoelektronische Anwendungen eignen sich transparente Substrate, z.B. aus Glas oder Kunststoff. Beispiele für Baustoffe sind Steine, Beton, Kacheln, Gipsplatten oder Ziegel.

Die Zusammensetzung kann auf jede übliche Weise auf das Substrat aufgetragen werden. Es können alle gängigen Beschichtungsverfahren eingesetzt werden. Beispiele sind Schleuderbeschichten, (Elektro)Tauchbeschichten, Rakeln, Sprühen, Spritzen, Gießen, Streichen, Fluten, Messergießen, Slot-Coating, Meniskus-Coating, Curtain-Coating und Walzenauftrag.

Zur Herstellung von Formkörpern werden die Zusammensetzungen geformt, wobei ebenfalls die üblichen Verfahren, wie z.B. Extrudieren, Spritzgießen, Gießen und Formpressen, eingesetzt werden können.

Danach erfolgt eine Härtung. Da die Härtung naturgemäß im wesentlichen von den eingesetzten Bindemittelsystemen abhängen, können keine speziellen Aussagen getroffen werden. Dem Fachmann ist bekannt, welche Härtungsbedingungen für die jeweiligen bekannten Bindemittelsysteme zweckmäßig sind. Wie gesagt, kann es sich um oxidativ härtende, kalthärtende oder um thermisch oder durch Bestrahlung härtbare Systeme handeln.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden funktionelle kurzkettige Fluoroligomere, bevorzugt mit OH-Gruppen, als Ausgangsverbindungen gewählt, und diese mit blockierten Isocyanaten oder Epoxiden in Gegenwart von abrasiven Pulvern, wie z. B. Aluminiumoxid oder Siliciumcarbid, zu Polymeren umgesetzt. Sowohl die deblockierte Isocyanaten als auch die Epoxide können z.B. mit OH-Gruppen, die an den Fluoroligomeren gebunden sind, reagieren.

Eine andere bevorzugte Variante ist es, solche fluorhaltige Oligomere in Gegenwart von Monomeren für Polyamide, Polyimide oder Polybenzimidazole in Anwesenheit solcher Pulver zu Polymeren umzusetzen. Als Monomere eignen sich hierbei eine Carbonsäurekomponente, wie Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren, bevorzugt Di- oder Tetracarbonsäuren, oder deren Derivate, insbesondere die Anhydride, und eine Aminkomponente, z.B. Di-, Tri- oder Tetraamine oder höhere Polyamine, bevorzugt Di- oder Tetracarbonsäuren, wobei mindestens eine und bevorzugt beide Komponenten eine aromatische Gruppe umfassen, an der die funktionellen Gruppen gebunden sind. Es hat sich z. B. herausgestellt, dass über die Bildung von Polyamid- bzw. Polyimid-Systemen neben der Abriebfestigkeit auch eine besonders hohe Temperaturbeständigkeit bis 300°C erreicht wird.

In Abhängigkeit von der Partikelgröße der zugesetzten Teilchen können die Eigenschaften in verschiedenen Bereichen modifiziert werden. Werden Partikel im μm -Bereich benutzt und ist die Brechzahl der Matrix nicht an die Partikel angepasst, so werden opake bis transluzente Schichten erzielt. Durch die Wahl der Ausgangskomponenten, insbesondere der Epoxide und des Anteils von aromatischen (hochbrechenden) Komponenten und aliphatischen Komponenten, kann jedoch der Brechwert an verschiedene eingesetzte Pulver mit mittleren Teilchendurchmessern im μm -Bereich angepasst werden. Hier spielt auch der Brechwert der Pulver eine Rolle, bei der man eine relativ große Auswahl hat, angefangen mit SiO_2 mit sehr niedrigen Brechzahlen über Aluminiumoxid, Siliciumcarbid und Zirkondioxid mit höheren Brechzahlen.

Zur Erzielung von transparenten Schichten können auch Teilchen verwendet werden, die dem Brechwert der Matrix angepasst sind und die z.B. über Mischoxide zugänglich sind. Durch eine solche Brechwertanpassung wird die Lichtstreuung vermieden und die Schichten bleiben transparent. Eine erhöhte Transparenz lässt sich auch durch eine verringerte Partikelgröße, z. B. durch Verwendung von Pulver im sub- μm oder nm-Bereich erreichen, da hierbei automatisch die Lichtstreuung nach der Rayleigh-Formel geringer und die Transparenz erhöht werden. Damit besteht die Möglichkeit, opake oder nicht transparente bis zu transparenten Beschichtungen zu erzielen.

Durch den Einbau der perfluorierten Monomere und Oligomere nach den oben genannten Prinzipien ist es nun möglich, die gesamte Matrix zu hydrophobieren und zu oleophobieren, so dass neben einer sehr hohen Abriebfestigkeit auch nach Abriebbelastung (jede Oberfläche lässt sich nach längerer Belastung in geringem Maße abreiben) die positiven Eigenschaften nicht beeinträchtigt werden. So werden z. B. bei Abriebtests mit einer Abriebmaschine nach Taber selbst nach 1000 Zyklen keinerlei Veränderungen am Kontaktwinkel zu Wasser (z.B. 90 bis 100°) und am Kontaktwinkel zu Hexadecan (z.B. 60 bis 70°) festgestellt.

Daraus ergibt sich, dass die fluorhaltigen Komponenten gleichmäßig in der Schicht oder im Formkörper verteilt sind und in vertikaler Richtung im wesentlichen keinen Konzentrationsgradienten bzw. einen linearen Gradienten ausbilden, während bei den herkömmlichen Schichten häufig das Problem besteht, dass die Fluorkomponenten an der Oberfläche angereichert oder konzentriert sind.

In Kombination mit der Brechwertanpassung werden damit hochtransparente Systeme mit hoher Abrieb- und Alkalibeständigkeit ermöglicht. So können erfindungsgemäß Schichten oder Formkörper erhalten werden, die außerordentlich abriebbeständig sind, so ergibt sich für untersuchte Systeme z. B. mit der Abriebmaschine Taber Abrader CF10 nach 1.000 Zyklen ein Wert von weniger als 5 mg Abrieb.

Die Schichten und Formkörper sind für eine große Zahl von Anwendungen einsetzbar. Wie erläutert, eignet sich die Zusammensetzung als Beschichtungszusammensetzung für praktisch alle Substrate, so dass praktisch alle Gegenstände beschichtet werden können.

Weiter hat sich gezeigt, dass erfindungsgemäß abriebbeständige und oleophobe Schichten oder Formkörper erhalten werden können, die zudem ausgesprochen alkalibeständig sind. Erfindungsgemäße Beschichtungen wurden 3 Stunden bei 65°C einem Medium mit einem pH-Wert von 12 ausgesetzt. Dabei blieben die Schichten stabil; keine der untersuchten Schichten wurde angegriffen.

Auch hinsichtlich der Gerätschaften, die ganz oder zum Teil mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beschichtet oder in Form eines Formkörpers gebildet werden können, gibt es keine Einschränkung. Beispielsweise eignet sich die Zusammensetzung für Gegenstände im Fahrzeugbereich, z.B. Automobile, Schiffe, Flugzeuge, im Motorenbau, im Haushalt, im Maschinenbau, in der chemischen Industrie, der Lebensmittelindustrie, der Lebensmittelverarbeitungsindustrie, der Prozesstechnik, insbesondere der Mikroelektronik, in der Nanotechnologie, im Hygienebereich, wie im Badezimmerbereich, in Hotels und im medizinischen Bereich, insbesondere

für Krankenhäuser. Die Beschichtungen und Formkörper eignen sich insbesondere zum Sauberhalten von Geräten oder Bauten aller Art.

Beispiele für behandelbare Gegenstände oder behandelbare Teile von Gegenständen sind Betten, Instrumente, Gefäße, insbesondere in Krankenhäusern, Haushaltsgeräte, Kucheneinrichtungen, Badezimmereinrichtungen, wie Badewannen, Kacheln, Duschkabinen, Spülbecken, Toiletten, Armaturen, Außenseiten von Maschinen und anderen Gegenständen, mechanisch belastete Teile, z. B. Transportsysteme, Rohre, mechanische Bearbeitungssysteme, Knetter, Mühlen, Mischer, Lebensmittelverpackungen, Dachziegel, Fenster, Fassaden, Behältnisse aller Art für trockene und flüssige Güter, wässrige Systeme und nicht wässrige Systeme und Silos, Windräder oder Turbinen.

Zusätzlich können durch Einbau von mikrobiziden pigmentartigen Komponenten oder mikrobizid wirkenden Metallpartikeln mikrobizide Eigenschaften erzielt werden.

Es folgen Beispiele zur Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

Beispiel 1 (1-Komponenten-System)

Als Substrat wurde Aluminium (100 x 100 mm, AlMg3) verwendet. Das Substrat wurde mit einem Primer (4,23 g LM 910 (Asahi), 0,96 g Desmodur N 3300 (Bayer) und 4,00 g Toluol) versehen. Der Primer wurde aufgerakelt und 5 min bei 50 bis 60°C getrocknet.

Anschließend wurde eine Zusammensetzung nach der Erfindung aufgetragen und gehärtet. Die erhaltenen funktionellen Schichten wurden mit Hilfe einer Abriebmaschine nach Taber und der Messung der Kontaktwinkel bewertet.

Fluorolink C (Solvay): 4,28 g
Polyol (Desmophen 670, Bayer): 10,16 g

Toluol: 5 g
Desmodur BL 3175 SN (Bayer): 15,87 g
SiC UF-10 (H. C. Starck): 11,29 g

Die vorstehende Zusammensetzung wurde 90 min mit 10 bis 15 g Glasperlen bei 1500 U/min dispergiert und war lagerungsstabil. Die Zusammensetzung wurde auf das vorstehend beschriebene Substrat gerakelt und 60 bis 120 min bei 160°C gehärtet.

Abrieb nach 500 Zyklen: 3,4 mg
Kontaktwinkel:
 gegen Wasser: 110° an unbehandelten Stellen
 125° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)
 gegen Hexadecan: 70° an unbehandelten Stellen
 70° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)

Beispiel 2 (2-Komponenten-System)

Fluorolink C (Solvay): 1,54 g
LM 910 (Asahi): 15,64 g
Xylol: 3 g
SiC UF-10 (H. C. Starck): 6,82 g

Die vorstehende Zusammensetzung wurde 90 min mit 10 bis 15 g Glasperlen bei 1500 U/min dispergiert und war lagerungsstabil. Dann wurden 4,05 g Desmodur N 3300 (Bayer) zugesetzt: Nach Zugabe von Desmodur muss das System appliziert werden. Die Zusammensetzung wurde auf das Substrat von Beispiel 1 gerakelt und 60 bis 120 min bei 160°C gehärtet. Die Härtung ist auch bei tieferer Temperatur möglich.

Abrieb nach 500 Zyklen: 4 mg

Kontaktwinkel:

gegen Wasser:	110° an unbehandelten Stellen
	115° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)
gegen Hexadecan:	65° an unbehandelten Stellen
	50° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)

Beispiel 3 Epoxidsystem (2-Komponenten-System)

Epoxid L20:	20 g in 4 g IPE
Fluorolink C (Solvay):	2,28 g
SiC UF-10 (H. C. Starck):	10,7 g

Die vorstehende Zusammensetzung wurde 90 min mit 10 bis 15 g Glasperlen bei 1500 U/min dispergiert und war lagerungsstabil. Dann wurden 5 g Vernetzer VE3261 zugesetzt. Nach Zugabe von Vernetzer muss das System appliziert werden. Die Zusammensetzung wurde auf das Substrat von Beispiel 1 gerakelt und 60 bis 120 min bei 130°C gehärtet. Die Härtung ist auch bei tieferer Temperatur möglich.

Abrieb nach 1.000 Zyklen: 1,5 mg

Kontaktwinkel:

gegen Wasser:	108° an unbehandelten Stellen
	110° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)
gegen Hexadecan:	65° an unbehandelten Stellen
	40° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)

Beispiel 4 Epoxidsystem (2-Komponenten-System)

Epoxid L20:	20 g in 4 g IPE
Fluorolink D10H (Solvay):	4,16 g
SiC UF-10 (H. C. Starck):	12,5 g

Die vorstehende Zusammensetzung wurde 90 min mit 10 bis 15 g Glasperlen bei 1500 U/min dispergiert und war lagerungsstabil. Dann wurden 5 g Vernetzer VE3261 zugesetzt. Nach Zugabe von Vernetzer muss das System appliziert werden. Die Zusammensetzung wurde auf ein Substrat gerakelt und 60 bis 120 min bei 130°C gehärtet. Die Härtung ist auch bei tieferer Temperatur möglich.

Abrieb nach 1.000 Zyklen: 0,5 bis 1 mg

Kontaktwinkel:

gegen Wasser:	110° an unbehandelten Stellen
	100° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)
gegen Hexadecan:	75° an unbehandelten Stellen
	60-65° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)

Beispiel 5 Epoxidsystem (2-Komponenten-System)

Epoxid L20:	20 g in 4 g IPE
Fluorolink D10H (Solvay):	4,16 g
SIKRON SF 300:	19,44 g

Die vorstehende Zusammensetzung wurde 90 min mit 10 bis 15 g Glasperlen bei 1500 U/min dispergiert und war lagerungsstabil. Dann wurden 5 g Vernetzer VE3261 zugesetzt. Nach Zugabe von Vernetzer muss das System appliziert werden. Die Zusammensetzung wurde auf ein Substrat gerakelt und 60 bis 120 min bei 130°C gehärtet. Die Härtung ist auch bei tieferer Temperatur möglich.

Abrieb nach 1.000 Zyklen: 7 bis 9 mg

Kontaktwinkel:

gegen Wasser:	95° an unbehandelten Stellen
	105° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)
gegen Hexadecan:	70° an unbehandelten Stellen
	60° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)

Beispiel 6 Epoxidsystem (2-Komponenten-System)

Epoxid L20:	20 g in 4 g IPE
Fluorolink D10H (Solvay):	4,16 g
SILBOND 600EST:	19,44 g

Die vorstehende Zusammensetzung wurde 90 min mit 10 bis 15 g Glasperlen bei 1500 U/min dispergiert und war lagerungsstabil. Dann wurden 5 g Vernetzer VE3261 zugesetzt. Nach Zugabe von Vernetzer muss das System appliziert werden. Die Zusammensetzung wurde auf ein Substrat gerakelt und 60 bis 120 min bei 130°C gehärtet. Die Härtung ist auch bei tieferer Temperatur möglich.

Abrieb nach 1.000 Zyklen:	4 bis 6 mg
Kontaktwinkel:	
gegen Wasser:	100° an unbehandelten Stellen 100° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)
gegen Hexadecan:	70° an unbehandelten Stellen 65° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)

Beispiel 7 Epoxidsystem (2-Komponenten-System)

Epoxid L20:	20 g in 4 g IPE
Fluorolink D10H (Solvay):	4,16 g
SILBOND 100EST:	19,44 g

Die vorstehende Zusammensetzung wurde 90 min mit 10 bis 15 g Glasperlen bei 1500 U/min dispergiert und war lagerungsstabil. Dann wurden 5 g Vernetzer VE3261 zugesetzt. Nach Zugabe von Vernetzer muss das System appliziert werden. Die Zusammensetzung wurde auf ein Substrat gerakelt und 60 bis 120 min bei 130°C gehärtet. Die Härtung ist auch bei tieferer Temperatur möglich.

Abrieb nach 1.000 Zyklen:	2 bis 3 mg
---------------------------	------------

Kontaktwinkel:

gegen Wasser:	95° an unbehandelten Stellen
	110° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)
gegen Hexadecan:	65° an unbehandelten Stellen
	65° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)

Beispiel 8 Epoxidsystem (2-Komponenten-System)

Epoxid L20	20 g in 4 g IPE
Fluorolink D10H (Solvay):	4,16 g
SILBOND 100EST:	19,44 g
Graphit:	4,86 g

Die vorstehende Zusammensetzung wurde 90 min mit 10 bis 15 g Glasperlen bei 1500 U/min dispergiert und war lagerungsstabil. Dann wurden 5 g Vernetzer VE3261 zugesetzt. Nach Zugabe von Vernetzer muss das System appliziert werden. Die Zusammensetzung wurde auf ein Substrat gerakelt und 60 bis 120 min bei 130°C gehärtet. Die Härtung ist auch bei tieferer Temperatur möglich.

Abrieb nach 1.000 Zyklen: 3 bis 4 mg

Kontaktwinkel:

gegen Wasser:	100° an unbehandelten Stellen
	100° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)
gegen Hexadecan:	68° an unbehandelten Stellen
	60° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)

Beispiel 9 Hochtemperaturbeständige oleophobe und hydrophobe Schicht

32,87 g (0,076 mol) 4,4'-Bis(3-aminophenoxydiphenylsulfon) wurden in 200 g Methyl-2-pyrrolidon (NMP) bei RT gelöst. Dann wurde die Mischung zuerst mit 5,6 g (0,008 mol) Fluorolink® D10H und dann mit 25,78 g (0,08 mol) 4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid versetzt. Das Ganze wurde bei RT über Nacht gerührt. In

dieser Mischung wurden 42,77 g SiC UF-10 (H. C. Starck) mit 10 bis 15 g Glasperlen bei 1500 U/min 90 min dispergiert.

Mit diesem System wurden 10 x 10 cm Aluminiumplatten durch Schleuderbeschichten bei 500 U/min beschichtet. Die beschichteten Aluminiumplatten wurden nach 10 Minuten Aufbewahrung bei Raumtemperatur 120 min bei 200°C ausgehärtet. Die erhaltene Schichtdicke betrug 10 bis 15 µm.

Bei der Prüfung der Hafteigenschaften ergab sich kein Abplatzen der Beschichtungen (Gt0/Gtt0) im Gitterschnitt-/Tape-Test. Die Untersuchung der Abriebbeständigkeit der beschichteten Al-Platten ergab mit dem Taber-Abrasion-Test (Rollmaterial: CS10 F, 1.000 Zyklen, 500 g Rollenlast) 4 mg Gewichtsverlust.

Kontaktwinkel:

gegen Wasser:	105° an unbehandelten Stellen
	90° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)
gegen Hexadecan:	65° an unbehandelten Stellen
	60° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)

Beispiel 10 Hochtemperaturbeständige oleophobe und hydrophobe Schicht

32,87 g (0,076 mol) 4,4'-Bis(3-aminophenoxy)diphenylsulfon wurden in 200 g Methyl-2-pyrrolidon (NMP) bei RT gelöst. Dann wurde die Mischung zuerst mit 5,6 g (0,008 mol) Fluorolink® D10H und dann mit 25,78 g (0,08 mol) 4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid versetzt. Das Ganze wurde bei RT über Nacht gerührt. In dieser Mischung wurden 42,77 g Amperit (5 bis 15 µm) (H. C. Starck) mit 10 bis 15 g Glasperlen bei 1500 U/min 90 min dispergiert.

Mit diesem System wurden 10 x 10 cm Aluminiumplatten durch Schleuderbeschichten bei 500 U/min beschichtet. Die beschichteten Aluminiumplatten wurden nach 10 Minuten Aufbewahrung bei Raumtemperatur 120 min bei 200°C ausgehärtet. Die erhaltenen Schichtdicken betrugen 10 bis 15 µm.

Bei der Prüfung der Hafteigenschaften ergab sich kein Abplatzen der Beschichtungen (Gt0/Gtt0) im Gitterschnitt-/Tape-Test. Die Untersuchung der Abriebbeständigkeit der beschichteten Al-Platten ergab mit dem Taber-Abrasion-Test (Rollmaterial: CS10 F, 1.000 Zyklen, 500 g Rollenlast) 5 bis 6 mg Gewichtsverlust.

Kontaktwinkel:

gegen Wasser:	105° an unbehandelten Stellen
	90° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)
gegen Hexadecan:	58° an unbehandelten Stellen
	60° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)

Beispiel 11 Hochtemperaturbeständige oleophobe und hydrophobe Schicht

31,14 g (0,072 mol) 4,4'-Bis(3-aminophenoxy)diphenylsulfon wurde in 200 g 2-Methylpyrrolidon (NMP) bei RT gelöst. Dann wurde die Mischung zuerst mit 11,2 g (0,0016 mol) Fluorolink D10H und dann mit 25,78 g (0,08 mol) 4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid versetzt. Das Ganze wurde bei RT über Nacht gerührt. In dieser Mischung wurden 45,41 g SiC UF-10 (H. C. Starck) mit 10 bis 15 g Glasperlen bei 1500 U/min 90 min dispergiert.

Mit diesem System wurden 10 x 10 cm Aluminiumplatten durch Schleuderbeschichten bei 500 U/min beschichtet. Die beschichteten Aluminiumplatten wurden nach 10 Minuten Aufbewahrung bei Raumtemperatur 120 min bei 200°C ausgehärtet. Die erhaltenen Schichtdicken betrugen 10 bis 15 µm.

Bei der Prüfung der Hafteigenschaften ergab sich kein Abplatzen der Beschichtungen (Gt0/Gtt0) im Gitterschnitt-/Tape-Test. Die Untersuchung der Abriebbeständigkeit der beschichteten Al-Platten ergab mit dem Taber-Abrasion-Test (Rollmaterial: CS10 F, 1.000 Zyklen, 500 g Rollenlast) 1,5 mg Gewichtsverlust.

Kontaktwinkel:

gegen Wasser:	108° an unbehandelten Stellen
	90° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)
gegen Hexadecan:	65° an unbehandelten Stellen
	60° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)

Beispiel 12 Hochtemperaturbeständige oleophobe und hydrophobe Schicht

31,14 g (0,072 mol) 4,4'-Bis(3-aminophenoxy)diphenylsulfon wurden in 200 g 2-Methylpyrrolidon (NMP) bei RT gelöst. Dann wurde die Mischung zuerst mit 11,2 g (0,016 mol) Fluorolink D10H und dann mit 25,78 g (0,08 mol) 4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid versetzt. Das Ganze wurde bei RT über Nacht gerührt. In dieser Mischung wurden 45,41 g Amperit (H. C. Starck) mit 10 bis 15 g Glasperlen bei 1500 U/min 90 min dispergiert.

Mit diesem System wurden 10 x 10 cm Aluminiumplatten durch Schleuderbeschichten bei 500 U/min beschichtet. Die beschichteten Aluminiumplatten wurden nach 10 Minuten Aufbewahrung bei Raumtemperatur 120 min bei 200°C ausgehärtet. Die erhaltenen Schichtdicken betrugen 10 bis 15 µm.

Bei der Prüfung der Hafteigenschaften ergab sich kein Abplatzen der Beschichtungen (Gt0/Gtt0) im Gitterschnitt-/Tape-Test. Die Untersuchung der Abriebbeständigkeit der beschichteten Al-Platten ergab mit dem Taber-Abrasion-Test (Rollenmaterial: CS10 F, 1.000 Zyklen, 500 g Rollenlast) 3 mg Gewichtsverlust.

Kontaktwinkel:

gegen Wasser:	95° an unbehandelten Stellen
	90° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)
gegen Hexadecan:	59° an unbehandelten Stellen
	60° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)

Beispiel 13 Hochtemperaturbeständige oleophobe und hydrophobe Schicht

31,14 g (0,072 mol) 4,4'-Bis(3-aminophenoxy)diphenylsulfon wurde in 200 g 2-Methylpyrrolidon (NMP) bei RT gelöst. Dann wurde die Mischung zuerst mit 11,2 g (0,0016 mol) Fluorolink D10H und dann mit 17,45 g (0,08 mol) Pyromellitsäuredianhydrid versetzt. Das Ganze wurde bei RT über Nacht gerührt. In dieser Mischung wurden 45,41 g SiC UF-10 (H. C. Starck) mit 10 bis 15 g Glasperlen bei 1500 U/min 90 min dispergiert.

Mit diesem System wurden 10 x 10 cm Aluminiumplatten durch Schleuderbeschichten bei 500 U/min beschichtet. Die beschichteten Aluminiumplatten wurden nach 10 Minuten Aufbewahrung bei Raumtemperatur 120 min bei 200°C ausgehärtet. Die erhaltenen Schichtdicken betrugen 10 bis 15 µm.

Bei der Prüfung der Hafteigenschaften ergab sich kein Abplatzen der Beschichtungen (Gt0/Gtt0) im Gitterschnitt-/Tape-Test. Die Untersuchung der Abriebbeständigkeit der beschichteten Al-Platten ergab mit dem Taber-Abrasion-Test (Rollmaterial: CS10 F, 1.000 Zyklen, 500 g Rollenlast) 2,0 mg Gewichtsverlust.

Kontaktwinkel:

gegen Wasser:	107° an unbehandelten Stellen
	90° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)
gegen Hexadecan:	63° an unbehandelten Stellen
	60° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)

Beispiel 14 Hochtemperaturbeständige oleophobe und hydrophobe Schicht

31,14 g (0,072 mol) 4,4'-Bis(3-aminophenoxy)diphenylsulfon wurden in 200 g 2-Methylpyrrolidon (NMP) bei RT gelöst. Dann wurde die Mischung zuerst mit 11,2 g (0,016 mol) Fluorolink D10H und dann mit 17,45 g (0,08 mol) Pyromellitsäuredianhydrid versetzt. Das Ganze wurde bei RT über Nacht gerührt. In dieser Mischung

wurden 45,41 g Amperit (H. C. Starck) mit 10 bis 15 g Glasperlen bei 1500 U/min 90 min dispergiert.

Mit diesem System wurden 10 x 10 cm Aluminiumplatten durch Schleuderbeschichten bei 500 U/min beschichtet. Die beschichteten Aluminiumplatten wurden nach 10 Minuten Aufbewahrung bei Raumtemperatur 120 min bei 200°C ausgehärtet. Die erhaltenen Schichtdicken betrugen 10 bis 15 µm.

Bei der Prüfung der Hafteigenschaften ergab sich kein Abplatzen der Beschichtungen (Gt0/Gtt0) im Gitterschnitt-/Tape-Test. Die Untersuchung der Abriebbeständigkeit der beschichteten Al-Platten ergab mit dem Taber-Abrasion-Test (Rollmaterial: CS10 F, 1.000 Zyklen, 500 g Rollenlast) 2,5 mg Gewichtsverlust.

Kontaktwinkel:

gegen Wasser:	95° an unbehandelten Stellen
	92° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)
gegen Hexadecan:	62° an unbehandelten Stellen
	60° an behandelten Stellen (Abriebmaschine)

Die beschichteten Platten, die in den Beispielen 8 bis 14 erhalten wurden, wurden 45 min einer Temperatur von 300°C unterworfen. Die Kontaktwinkel gegen Wasser und Hexadecan blieben dabei unverändert.

Alle gemäß den Beispielen 1 bis 14 erhalten Schichten wurden auch auf Alkalibeständigkeit getestet. Hierfür wurden die Beschichtungen 3 h einem Medium mit einem pH-Wert von 12 bei einer Temperatur von 65°C ausgesetzt. Die Schichten blieben stabil. Es wurde kein Angriff auf die untersuchten Schichten beobachtet. Beschichtungen, die mit Fluorolink D10H hergestellt wurden, zeigten eine bessere Alkalibeständigkeit als die mit Fluorolink C hergestellten Schichten. Ferner waren die mit 4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid hergestellten Schichten alkalistabiler als die mit Pyromellitsäuredianhydrid hergestellten Schichten

Patentansprüche

1. Zusammensetzung für die Herstellung von abriebfesten und alkalibeständigen Schichten oder Formkörpern mit Niedrigenergieoberfläche umfassend
 - a) ein härtbares Bindemittelsystem umfassend mindestens ein organisches Polymer oder Oligomer mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen oder eine Vorstufe davon,
 - b) mindestens ein fluorhaltiges Polymer oder Oligomer mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die mit einer funktionellen Gruppe des Bindemittelsystems reaktionsfähig ist, und
 - c) anorganische Teilchen.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionelle Gruppe des fluorhaltigen Polymers oder Oligomers eine -SO₃H-Gruppe, eine -PO₃H-Gruppe, eine Aminogruppe, eine Carboxylgruppe und/oder eine Hydroxylgruppe ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das fluorhaltige Polymer oder Oligomer ein fluorierter Polyether oder ein Fluoräthylen-Alkylvinylether-Copolymer ist.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten a), b) und c) der Zusammensetzung, enthalten sind.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Teilchen Oxide, Nitride, Carbide, Carbo-nitride, Silicide oder Boride sind.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen ausgewählt sind aus der Gruppe SiC, B₄C, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ und TiO₂, wobei die Teilchen oberflächenmodifiziert sein können, z.B. mit Epoxid- oder Amingruppen enthaltenden Resten.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittelsystem ein Epoxidharz, ein Polyol, ein blockiertes oder unblockiertes Polyisocyanat, einen Polyester, ein Polyacrylat, ein Polyamin, ein Polyamid, ein Polyimid und/oder ein Polybenzimidazol oder Vorstufen davon umfasst.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittelsystem ein Vernetzungsmittel oder einen Härter umfasst.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel oder der Härter blockierte oder unblockierte Isocyanatgruppen, Säureanhydridgruppen, Amingruppen oder Hydroxylgruppen umfasst.
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich d) ein Lösungsmittel und/oder mindestens ein Additiv umfasst.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittelsystem eine Di- oder Tetracarbonsäure, deren Anhydrid oder ein anderes Derivat davon als Carbonsäurekomponente und ein Di- oder Tetraamin als Aminkomponente umfasst, wobei mindestens eine Komponente aromatisch ist.
12. Verfahren zur Herstellung eines Substrats mit abriebbeständiger und alkalibeständiger Beschichtung mit Niedrigenergieoberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 auf das Substrat aufgebracht wird und
 - b) die aufgebrachte Zusammensetzung gehärtet wird.

13. Substrat mit abriebbeständiger und alkalibeständiger Beschichtung mit Niedrigenergieoberfläche aus einer gehärteten Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11.
14. Substrat mit abriebbeständiger und alkalibeständiger Beschichtung mit Niedrigenergieoberfläche nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des fluorhaltigen Polymers oder Oligomers in der Schicht in vertikaler Richtung im Wesentlichen gleich ist.
15. Substrat mit abriebbeständiger und alkalibeständiger Beschichtung mit Niedrigenergieoberfläche nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung hochtemperaturbeständig ist.
16. Verfahren zur Herstellung eines abriebbeständigen und alkalibeständigen Formkörpers mit einer Niedrigenergieoberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 geformt wird und
 - b) die geformte Zusammensetzung gehärtet wird.
17. Abriebbeständiger und alkalibeständiger Formkörper aus einer gehärteten Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11.
18. Verwendung einer abriebbeständigen und alkalibeständigen Beschichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 15 oder eines abriebbeständigen und alkalibeständigen Formkörpers nach Anspruch 17 zum Sauberhalten von Gegenständen oder Bauten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/50 C09D175/04 C09D163/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W0 97/46285 A (ACUSHNET) 11 December 1997 (1997-12-11) page 4, line 9 - page 6, line 36; claims 1-7,10-12; example 1	1-10, 12-15
X	EP 0 812 891 A (AUSIMONT) 17 December 1997 (1997-12-17) page 2, line 57 - page 3, line 25 page 6, line 10 - line 28; claims 1,22; example 20	1-10, 12-15
A	EP 0 848 023 A (BAYER) 17 June 1998 (1998-06-17) page 2, line 44 - page 4, line 45 page 7, line 27 - line 32; claims 1-3,17; examples	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 July 2005

Date of mailing of the international search report

18/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001841

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9746285	A	11-12-1997	US 5744549 A AU 3228297 A GB 2329344 A , B JP 11512948 T WO 9746285 A1	28-04-1998 05-01-1998 24-03-1999 09-11-1999 11-12-1997
EP 0812891	A	17-12-1997	IT MI961178 A1 AT 251207 T CA 2207481 A1 DE 69725214 D1 DE 69725214 T2 EP 1344807 A2 EP 0812891 A2 JP 10072568 A US 6071564 A	10-12-1997 15-10-2003 10-12-1997 06-11-2003 15-07-2004 17-09-2003 17-12-1997 17-03-1998 06-06-2000
EP 0848023	A	17-06-1998	US 5747629 A CA 2221827 A1 DE 69724389 D1 DE 69724389 T2 EP 0848023 A1 JP 10176026 A	05-05-1998 16-06-1998 02-10-2003 24-06-2004 17-06-1998 30-06-1998

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001841

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/50 C09D175/04 C09D163/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97/46285 A (ACUSHNET) 11. Dezember 1997 (1997-12-11) Seite 4, Zeile 9 - Seite 6, Zeile 36; Ansprüche 1-7,10-12; Beispiel 1 -----	1-10, 12-15
X	EP 0 812 891 A (AUSIMONT) 17. Dezember 1997 (1997-12-17) Seite 2, Zeile 57 - Seite 3, Zeile 25 Seite 6, Zeile 10 - Zeile 28; Ansprüche 1,22; Beispiel 20 -----	1-10, 12-15
A	EP 0 848 023 A (BAYER) 17. Juni 1998 (1998-06-17) Seite 2, Zeile 44 - Seite 4, Zeile 45 Seite 7, Zeile 27 - Zeile 32; Ansprüche 1-3,17; Beispiele -----	1-18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juli 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001841

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9746285	A	11-12-1997	US 5744549 A 28-04-1998
		AU 3228297 A 05-01-1998	
		GB 2329344 A ,B 24-03-1999	
		JP 11512948 T 09-11-1999	
		WO 9746285 A1 11-12-1997	
EP 0812891	A	17-12-1997	IT MI961178 A1 10-12-1997
		AT 251207 T 15-10-2003	
		CA 2207481 A1 10-12-1997	
		DE 69725214 D1 06-11-2003	
		DE 69725214 T2 15-07-2004	
		EP 1344807 A2 17-09-2003	
		EP 0812891 A2 17-12-1997	
		JP 10072568 A 17-03-1998	
		US 6071564 A 06-06-2000	
EP 0848023	A	17-06-1998	US 5747629 A 05-05-1998
		CA 2221827 A1 16-06-1998	
		DE 69724389 D1 02-10-2003	
		DE 69724389 T2 24-06-2004	
		EP 0848023 A1 17-06-1998	
		JP 10176026 A 30-06-1998	